



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 8021—2003  
代替 GB/T 8021—1987

---

## 石油产品皂化值测定法

Petroleum products—Determination of  
saponification number

2003-03-28 发布

2003-09-01 实施

---

中华人民共和国  
国家质量监督检验检疫总局 发布

## 前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D94—2000《石油产品皂化值测定法》。

本标准根据 ASTM D94—2000 重新起草。

为了方便起见,在资料性附录 B 中列出了本国家标准条款和 ASTM D94—2000 条款的对照一览表。

为了更适合我国国情,本标准在采用 ASTM D94—2000 时进行了修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。本标准与 ASTM D94—2000 的主要差异如下:

——在方法 A 的滴定过程中,为了进一步增大锥形瓶中溶液的振荡强度,在滴定溶液中加入搅拌棒;

——在方法 A 的滴定过程中,为了消除空气中二氧化碳的影响,在滴定时加了氮气保护;

——在方法 A 中,以注的形式补充:也可用盐酸乙醇溶液,在不加氮气保护的条件下进行滴定,因为用盐酸乙醇溶液代替盐酸水溶液作为滴定剂时,可以防止空气中的二氧化碳水解生成碳酸并消耗氢氧化钾而引入的系统误差。

为使用方便,本标准还做了如下编辑性修改:

——取消了 ASTM D94—2000 的关键词章;

——重复性和再现性的文字表述按我国的习惯进行了修改。

本标准代替 GB/T 8021—1987《石油产品皂化值测定法》。GB/T 8021—1987 非等效采用 ISO 6293:1983。

本标准与 GB/T 8021—1987《石油产品皂化值测定法》相比主要变化如下:

——本方法增加了方法 B(电位滴定法);

——在方法 A 的滴定过程中,为了进一步增大锥形瓶中溶液的振荡强度,本方法在滴定溶液中加入搅拌棒(GB/T 8021—1987 的 5.1 条、6.2 条,GB/T 8021—2003 的 8.1.1 条、8.3.4 条);

——在方法 A 的滴定过程中,为了消除空气中二氧化碳对滴定的影响,本方法在滴定时加了氮气保护(GB/T 8021—1987 的 5.1 条、6.2 条,GB/T 8021—2003 的 8.1.1 条、8.3.4 条);

——删除了原标准的 7.2 条;

——本标准增加了附录 A 和附录 B。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由原石油和化学工业局提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司兰州润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人:高俊、薛永红、周亚斌。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 8021—1987。

# 石油产品皂化值测定法

## 1 范围

1.1 本标准适用于测定在试验条件下石油产品(如润滑油、添加剂、传动液等)中可皂化的组分含量。

本标准包括两种测定法:方法 A——颜色指示剂法(第 6 章~第 11 章)和方法 B——电位滴定法(第 12 章~第 19 章)。

1.2 由于有些加入石油产品中的硫、磷、卤素化合物以及其他一些元素的化合物也能消耗酸或碱,因此,测定结果除了取决于油品中现存的可皂化组分之外,还受上述外界因素的影响。对含有这类化合物的石油产品以及用过的内燃机油、曲轴箱油及汽轮机油的皂化值测定结果要对外界影响因素加以详细说明。

注:上述影响皂化值测定的物质包括无机酸和某些有机酸,以及大多数非碱性皂类等等,这些物质通常被认为是不易皂化的物质。这些物质的存在可导致方法所规定的脂肪类可皂化物质的皂化值测定结果偏高。在反滴定测定皂化值的过程中当接近终点时若有硫化氢臭味,就表明试样中存在某类活性硫化物。而当试样中有其他一些含有活性硫、氯、磷元素的化合物及其他干扰物时,在测定过程中并没有能判别这些物质存在的明显的试验现象,用重量法测定脂肪酸的实际含量可能是测定这些化合物最可靠的方法。

1.3 本标准只对某些与试验过程有关的特殊危险予以说明,而没有提及所有的安全问题。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施,并制定相应的管理制度。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998, eqv ISO 3170:1988)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

SH 0005 油漆工业用溶剂油

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**皂化 saponify**

在碱性条件下使脂肪水解成脂肪酸盐和醇的过程。

### 3.2

**皂化值 saponification number**

每 1 g 试样在试验条件下消耗的氢氧化钾的毫克数。

注:本标准测得的皂化值受其他一些易与碱反应的物质存在的影响,见 1.2 中的注。

## 4 方法概要

4.1 将一定量的试样溶解在适宜的溶剂中,如丁酮(甲基乙基酮)、二甲苯、溶剂油或它们的混合溶剂中,并与定量的氢氧化钾乙醇溶液一起加热。过量的碱用酸标准溶液进行滴定,最后计算出皂化值。

4.2 可以用颜色指示剂法(方法 A)或电位滴定法(方法 B)来确定滴定终点。

## 5 意义和用途

5.1 石油产品含有一些能与碱形成金属皂的添加剂,例如脂类。此外,有些用过的机械润滑油,尤其是用过的汽轮机油和内燃机油,也含有一些能与碱发生类似反应的化合物。皂化值就是指每 1 g 试样以特定的方式与碱共热时所消耗碱的量。这样,就可估计试样中存在的酸的量,即在加热条件下已转化成金属皂的任何游离酸以及复合酸(如酯中酸)。

5.2 润滑油和添加剂的产品规格中规定了皂化值的指标。

## 方法 A——颜色指示剂法

## 6 仪器与设备

6.1 锥形瓶和冷凝管:容量为 250 mL 或 300 mL 的耐碱锥形瓶,可以接直形或球形回流冷凝管。直形冷凝管通过磨口与锥形瓶紧密连接,球形冷凝管与锥形瓶连接较松可以透气。回流水冷凝管也可用空气冷凝管代替。

注:禁止使用有划痕或蚀痕的锥形瓶,因为氢氧化钾会在划痕或蚀痕处反应。玻璃器皿应进行化学清洗,推荐使用铬酸洗液(警告——铬酸洗液会严重灼伤人体,是一种已经确认的致癌物;并且是一种强氧化剂,与其他物质接触会导致着火;还具有吸湿性)。也可以使用无铬洗液或其他类似的洗液。

6.2 水浴:利用电或蒸汽加热的适宜的水浴。

6.3 滴定管:25 mL 或 50 mL,分度为 0.1 mL。

6.4 移液管:25 mL。

6.5 容量瓶:100 mL。

## 7 试剂与材料

### 7.1 试剂

除另有说明外,全部试验用的化学试剂均为分析纯试剂。水需符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

7.1.1 乙醇:95%乙醇,或无水乙醇,或 95%乙醇和甲醇的混合液(体积比为 9:1)。

注 1:易燃品。

注 2:已经发现用 99%的异丙醇代替乙醇可以得到非常满意的结果,但是在做仲裁实验时,不能用异丙醇代替乙醇。

7.1.2 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液:用氢氧化钾乙醇标准溶液(见 7.1.6)标定,标定时精确到 0.000 5 mol/L。

注:当测定皂化值小于 1 mg KOH/g 的试样时,为了保证测定精度,在测定过程中的 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液和 0.5 mol/L 盐酸标准溶液都改用相应的 0.1 mol/L 标准溶液。

7.1.3 丁酮:化学纯,装在深色或棕色瓶中。

注:易燃物。

7.1.4 石油醚:60℃~90℃。

注:易燃,吸入时有害。

7.1.5 中性酚酞指示剂溶液:将 1.0 g±0.1 g 酚酞溶解在 100 mL 乙醇中(见 7.1.1)。用 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液调至淡红色,即为中性。

7.1.6 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液:用乙醇配制 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液。把此溶液放置在暗处,在使用之前静置 24 h,并过滤或虹吸后使用。氢氧化钾乙醇溶液用邻苯二甲酸氢钾标准溶

液进行标定(见本条的注 2 和 7.1.7)。

注 1: 另外可用市售的氢氧化钾安瓶(无碳酸盐)和 95% 的乙醇混合配制 0.5 mol/L 或 0.1 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液。用这种溶液可得到连续稳定的空白值。

注 2: 由于醇类等有机液体的体积膨胀系数较大,因此,上述标准溶液在标定时的温度应与滴定试样时的温度接近。

7.1.7 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液:把邻苯二甲酸氢钾在  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  下烘干恒重,然后精确称取  $2.0422 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$  并装入 100 mL 容量瓶中,用水溶解。为促进溶解可以稍微加热,待冷却后用水稀释到 100 mL。

7.1.8 二甲苯。

注:极易燃,吸入时有害。

7.1.9 溶剂油:符合 SH 0005 中的要求。

## 7.2 材料

氮气:普氮,纯度大于 99%。

## 8 试验步骤

### 8.1 空白试验

8.1.1 每批试样(一个或更多个)在测定时都要同时测定空白值。测定步骤如下:用滴定管或移液管精确量取  $25 \text{ mL} \pm 0.03 \text{ mL}$  的氢氧化钾乙醇标准溶液,加入到锥形烧瓶中,并加入  $25 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL}$  的丁酮或其他可选溶剂。将冷凝管和锥形瓶连接并加热,加热回流时间和测定样品时的加热回流时间一样长。当回流结束后立即沿冷凝管小心加入 50 mL 的石油醚(当用球形冷凝管时,要稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口),滴定时滴入 3 滴中性酚酞指示剂溶液。为了加入振荡强度,此时把一枚大小适宜的搅拌棒放入溶液中,并在加氮气保护的条件下用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液趁热滴定。空白滴定过程中不需要再加热。

注 1: 也可以用以下滴定条件:滴定剂为 0.5 mol/L(或 0.1 mol/L)盐酸乙醇标准溶液,滴定时不加氮气保护。但在发生争议时,必须用盐酸标准溶液,并在滴定过程中加氮气保护。

注 2: 对于精度要求很高的试样,应做两次空白试验取其平均值。常规试验时,只需测定一个空白值。

注 3: 当用移液管移取氢氧化钾乙醇标准溶液时,需把移液管尖端在锥形瓶壁上挂靠 30 s 以保证排液完全。

注 4: 必须夹紧回流冷凝管以防止其倒在热浴上使玻璃器皿破裂。

注 5: 虽然回流的标准时间需要 30 min,而某些酯类在 10 min 内便能皂化安全。另外,某些难皂化物质则需要两个多小时才能皂化完全。除非与相关部门协调并达成一致外,不允许缩短或延长皂化时间。

注 6: 在皂化结束后加入 50 mL 石油醚不仅能清洗冷凝管,还可冷却反应混合物。

注 7: 对于绝缘油,不需要加入 50 mL 石油醚。

注 8: 加热温度要高于丁酮的沸点  $10^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$ (丁酮沸点为  $78^{\circ}\text{C}$ ),回流时要经常震荡,并旋转锥形瓶。

8.1.2 当指示剂的颜色消失后,再加入几滴指示剂溶液。如果加入指示剂后滴定溶液又呈现了颜色,则继续滴定至颜色消失,再加入几滴指示剂,如果需要,继续滴定直至终点。当指示剂的颜色完全消失,再加入指示剂后,滴定溶液不再呈现颜色,则表明已到滴定终点,记录空白值  $V_1$ 。

注: 当快到滴定终点时,为了防止滴定混合液发生乳化,应剧烈旋转锥形瓶以保证两相间充分接触。

### 8.2 样品准备

#### 8.2.1 取样

按 GB/T 4756 标准进行取样。

8.2.2 试样在测定之前必须呈均相状态。适当地选择试样量,使试样滴定时消耗滴定剂的量占空白滴定所消耗滴定剂的量的 40%~80%,但是试样量不要超过 20 g。

推荐采用下述试样量：

皂化值/(mgKOH/g)	试样量/g
181~400	1
111~180	2
71~110	3
31~70	5
16~30	10
0~15	20

### 8.3 样品测定

8.3.1 将试样从小烧杯称入锥形瓶中,并称准至 0.01 g,加入 25 mL±1 mL 丁酮或其他可选溶剂,然后用滴定管或移液管精确量取 25 mL±0.03 mL 氢氧化钾乙醇标准溶液并注入其中。

8.3.2 对于那些难以溶解的试样如润滑油或添加剂,在加入丁酮之前应先加入 15 mL~25 mL 的溶剂油或二甲苯。

8.3.3 连接冷凝管和锥形瓶并加热,当回流开始后继续加热 30 min(见 8.1.1 中注 5)。然后立即把 50 mL 的石油醚小心地沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶(见 8.1.1 中注 7)(警告——不要把石油醚倒在水浴上)。如果用球形冷凝管,在加入石油醚之前,稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口。

8.3.4 向锥形瓶中的试样溶液中加入 3 滴中性酚酞指示剂。为了加大振荡强度,把一枚大小适宜的搅拌棒放入此溶液中,并在加氮气保护的条件下用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液趁热滴定(不用再加热)。当指示剂的颜色消失后,再加入几滴指示剂溶液。如果加入指示剂后滴定溶液又呈现了颜色,则继续滴定至颜色消失,再加入几滴指示剂。如果需要,继续滴定直到终点。当指示剂的颜色完全消失,再加入指示剂后溶液不呈现颜色时,则表明已到滴定终点,计此时的滴定剂消耗量为  $V_2$ 。当测定含蜡样品时,为了防止在滴定过程中试样固化,若有必要,可以再加热溶液。

## 9 计算

9.1 试样皂化值  $A$ (mgKOH/g)按式(1)计算：

$$A = 56.1c(V_1 - V_2)/m \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$c$ ——盐酸标准溶液的浓度, mol/L;

56.1——氢氧化钾的摩尔质量, g/mol;

$V_1$ ——滴定空白所消耗的盐酸标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——滴定试样所消耗的盐酸标准溶液的体积, mL;

$m$ ——试样量, g。

## 10 报告

10.1 对于皂化值低于 50 mgKOH/g 的试样,报告结果精确到 0.5 mgKOH/g。

10.2 对于皂化值大于或等于 50 mgKOH/g 的试样,报告结果精确到整数。

10.3 对于电气绝缘油,报告结果精确到 0.1 mgKOH/g。

10.4 报告皂化值结果时,要注明引用方法,如:GB/T 8021 的方法 A。

## 11 精密度和偏差

### 11.1 精密度

按图 1 所示判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

注：在图 1 中并没有给出深颜色的新油、旧油或在皂化过程中溶液颜色变深的油品的精密度数据。因为深色油品

会干扰滴定终点的判断。对于这类油样,可以用电位滴定法(方法 B)测定。

11.1.1 重复性——同一操作者用同样的仪器、在相同的试验条件下对同一试样进行重复测定,所得的两个结果之差不能超过图 1 所示数据。

11.1.2 再现性——不同的操作者在不同的试验室对同一试样进行测定,其中所得的两个独立的结果之差不能超过图 1 所示数据。

## 11.2 偏差

由于本方法是一个试验方法,并且没有可以参照的材料进行对比,因此,没有建立本方法的偏差数据。

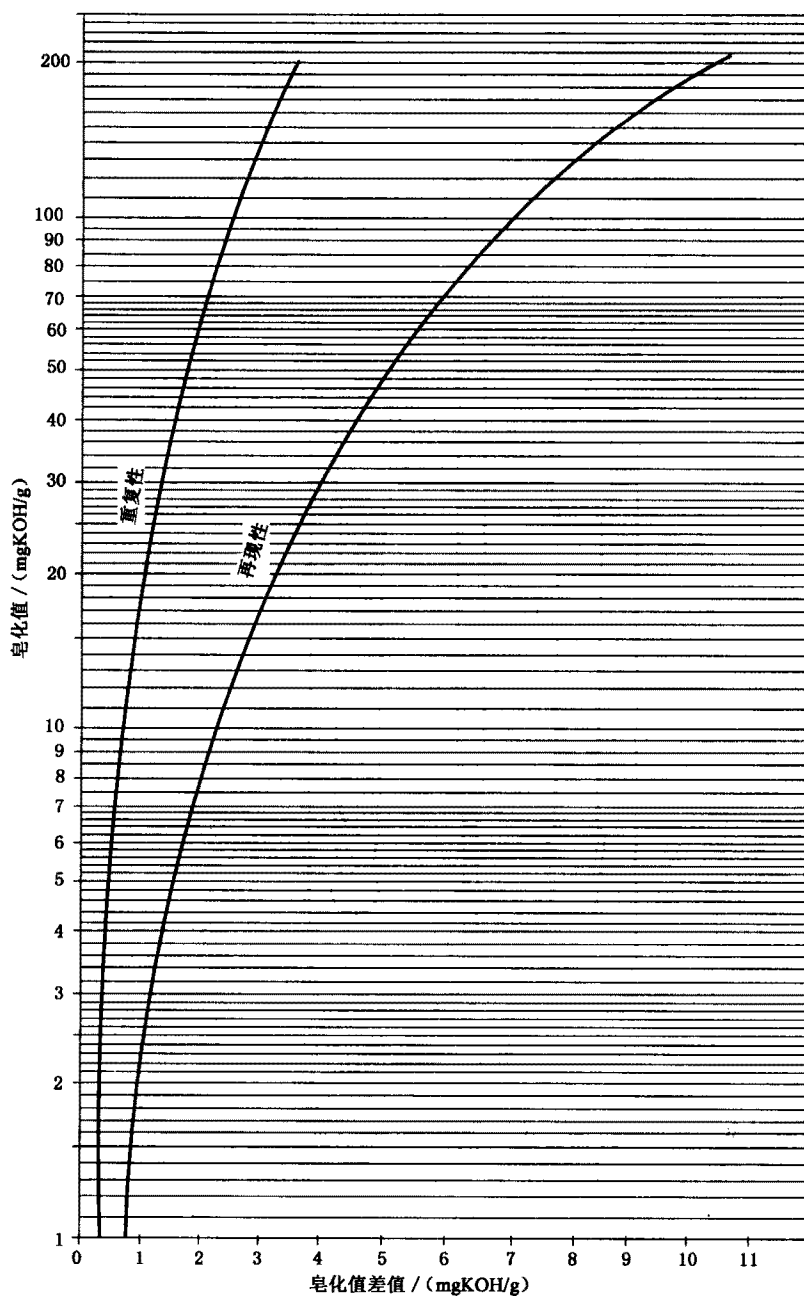


图 1 精密度图

## 方法 B——电位滴定法

### 12 仪器与设备

12.1 锥形瓶和冷凝器:容量为 250 mL 或 300 mL 的耐碱锥形瓶,可以接直形或球形回流冷凝管。直形冷凝管通过磨口与锥形瓶紧密连接,球形冷凝管与锥形瓶连接较松可以透气。回流水冷凝管可用空气冷凝管代替。

12.2 水浴:利用电或蒸汽加热的适宜的水浴。

12.3 可以手动或自动记录的电位滴定仪。

12.4 电极:必须用高质量电极。可用复合电极或适宜的玻璃电极和参比电极,也可用氯化银/饱和氯化钾醇溶液或装有饱和氯化钾溶液的玻璃套管式甘汞电极。对电极进行日常的清洗和维护是非常重要的。

12.5 烧杯:250 mL 或 300 mL。

注:除非用复合电极,否则电位滴定不能在加热回流后的锥形瓶中进行,因为锥形瓶的小口容不下电极对。

12.6 搅拌器、滴定容器、滴定台:典型的电位滴定池装配方式如图 2 所示。

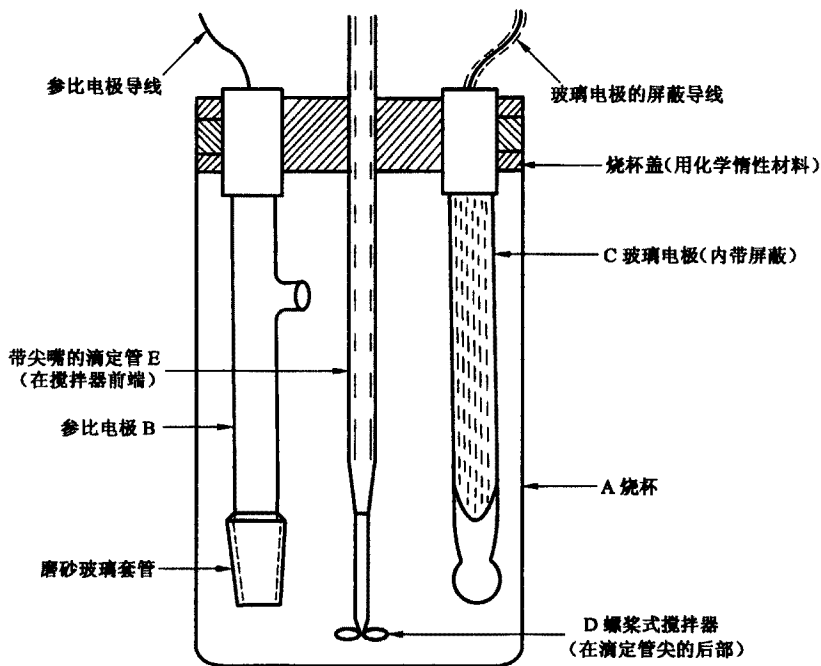


图 2 电位滴定池

12.6.1 可调速的搅拌器:磁力搅拌器或电动搅拌器,都必须是化学惰性的。当用电动搅拌器时,必须接地,以消除与马达相连或不相连的部分对滴定过程中的读数产生的影响。当遇到此种情况时,最好选用磁力搅拌器。

12.6.2 滴定管:10 mL 或 20 mL。分度为 0.05 mL,精度为  $\pm 0.02$  mL,或选用相似精度的自动滴定管。

12.6.3 滴定台:可以放置烧杯、电极、搅拌器、滴定管。并且在移动烧杯时不会碰到电极、滴定管或搅拌器。

注：有些仪器很灵敏且易受静电场的干扰。当操作者接近滴定装置（烧杯和电极）时，可以看到电位计的指针来回不稳定的摆动。为了防止这种情况，可以用一个接地的圆柱形的铜网套在烧杯上，形成一个电屏蔽。

12.7 磁力搅拌棒：由于在滴定过程中会出现不相溶的两相并沉降出氯化钾，这样，搅拌条件很关键，因此剧烈的搅拌是非常必要的。

注：如果用大的磁力搅拌棒，较低的速度就可以了；若用太小的搅拌棒，既使用最高的速度也不能充分搅拌大部分溶液。最适宜的磁力搅拌棒是长 2.5 cm，外裹 0.5 cm 厚的聚四氟乙烯的圆柱形搅拌棒。也可以用螺旋形或桨状搅拌。

### 13 试剂

除另有说明外，全部试验所用的试剂均为分析纯试剂。水需符合 GB/T 6682 中三级水的规格。

13.1 乙醇：95%乙醇，或无水乙醇，或 95%乙醇和甲醇的混合液（体积比为 9 : 1）。

13.2 0.5 mol/L 盐酸标准溶液：用氢氧化钾乙醇标准溶液标定（见 7.1.2 的注和 13.6 条）。标定时精确到 0.000 5 mol/L。

13.3 丁酮：化学纯，装在深色或棕色瓶中。

13.4 石油醚：60℃~90℃。

13.5 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液：用乙醇配制 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液。把此溶液放置在暗处，在使用之前静置 24 h，并过滤或虹吸后使用。

注：可用市售的氢氧化钾安瓿（无碳酸盐）和 95%的乙醇混合配制 0.5 mol/L 或 0.1 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液。用这种溶液可得到连续稳定的空白值（见 7.1.6 中注 2）。

氢氧化钾乙醇溶液用邻苯二甲酸氢钾标准溶液进行标定（见 7.1.6 的注 2 和 13.6 条）。

13.6 0.1 mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液：把邻苯二甲酸氢钾在 110℃±5℃下烘干恒重，然后精确称取 2.042 2 g±0.000 2 g 并装入 100 mL 容量瓶中，用水溶解。若有必要可以稍微加热以促进溶解，待冷却后用水稀释到 100 mL。

13.7 3.0 mol/L 氯化钾水溶液：用水与 225.2 g 氯化钾配制成 1.0 L 溶液。

13.8 二甲苯。

13.9 氯苯。

13.10 溶剂油：符合 SH 0005 中的要求。

### 14 电极体系的准备、检测和维护

#### 14.1 电极的准备

14.1.1 若要把甘汞电极内液从非水溶液盐桥换成水溶液盐桥，先排空非水溶液，用水和甲醇（或无水乙醇）洗几次，然后再用 3.0 mol/L 的氯化钾电解液漂洗外套管（盐桥）几次。最后，从注入口处向电极内充满 3.0 mol/L 氯化钾水溶液。

14.1.2 如果用套管式电极，首先小心地松开玻璃套管，彻底擦拭套管的磨砂面，然后较松动地把套管复位，并在上面滴上几滴电解液使其完全润湿套管磨砂面。旋紧套管，从注入口处向电极内充满 3.0 mol/L 氯化钾水溶液，并用氯苯清洗电极。

14.1.3 使用时，甘汞电极中电解液的液面必须高于滴定杯中的液面，以防止滴定杯中的组分进入甘汞电极污染盐桥。不用时，用 3.0 mol/L 的氯化钾水溶液充满甘汞电极，用塞子塞住注入口，然后把甘汞电极和玻璃电极都插入装有水的烧杯中，并要始终保持甘汞电极中电解液的液面高于水的液面。

14.2 电极的检测：新的电极或一个月使用一次的电极都要用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液标定 10 mL 的 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇标准溶液的方法加以检测。

#### 14.3 电极的维护

14.3.1 玻璃电极在连续使用时，至少每周用冷铬酸洗液或非铬洗液清洗一次。

14.3.2 甘汞电极中的 3.0 mol/L 氯化钾水溶液至少每周换充一次,每次充到注入口处,并要保证溶液中有氯化钾晶体存在。在任何时候,都要保持甘汞电极中电解液的液面高于滴定杯中溶液的液面。

14.3.3 不用时,把电极对的下半部插入装有水的烧杯中。当相邻两次滴定之间相隔较长时间时,不能把电极对仍留在滴定溶液中。电极在操作时应当轻拿轻放。

注:彻底地清洗电极,清除套管接口处的异物并进行日常的检测,对获得好的重复性结果非常重要。因为外界污染物会引起不可预测的、不稳定的和不易发觉的液体接界电势,导致测定结果重复性差。

14.3.4 在滴定空白结束时和在两次连续滴定过程之间,都会有一薄层氯化钾晶体裹住电极和滴定管尖端。此时,可以用装有水的带喷嘴的塑料洗瓶清洗,以除去氯化钾晶体,并把电极插入装有水的烧杯中漂洗几分钟,然后用滤纸吸干电极表面的水,但不要擦拭电极。

14.3.5 在连续测定一批样品后,会有氯化钾晶体和样品微粒的混合物覆盖在电极和滴定管尖端上。此时,可以把电极和滴定管尖端插入盛有下述溶液的烧杯中漂洗:

50 mL 的溶剂油;

38 mL 的异丙醇;

38 mL 的水。

搅拌足够长的时间(少于 5 min)以使覆盖物完全溶解,用水冲去残留的洗涤液。接着把电极插入盛有水的烧杯再漂洗几秒钟。然后用滤纸吸干电极表面的水,但不要擦拭电极。

14.3.6 电极必须牢牢地固定在支架上,以防止剧烈搅拌时电极颤动。电极颤动会引起电子噪音,进而干扰滴定终点的检测,降低测定结果的重复性。

## 15 试验步骤

### 15.1 空白试验

15.1.1 每批试样(一个或更多个)(见 8.1.1 中注 2)在测定时都要同时测定空白值。测定步骤如下:用滴定管或移液管(见 8.1.1 中注 3)精确量取 25 mL $\pm$ 0.03 mL 的氢氧化钾乙醇标准溶液加入到锥形瓶中,并加入 25 mL $\pm$ 1 mL 丁酮或其他可选溶剂。连接冷凝管和锥形瓶并加热(见 8.1.1 中注 8),从回流开始继续加热 30 min 后(见 8.1.1 中注 5),立即将 50 mL 的石油醚(见 8.1.1 中注 7)小心的沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶,此过程要非常小心以防止石油醚冲出冷凝管(当用球形冷凝管时,要稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口),然后趁热(不用再加热)用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液进行电位滴定。

15.1.2 将锥形瓶中的溶液移入 200 mL 的烧杯中,然后分别用 10 mL 石油醚仔细地清洗锥形瓶两遍,并把洗液倒入烧杯中。

15.1.3 把一枚磁力搅拌棒放入盛有滴定溶液的烧杯中,然后把此溶液放在磁力搅拌台上。把电极插入溶液并尽量远离搅拌棒。调整转速,使其在不产生气泡和溶液飞溅的情况下尽可能大。

15.1.4 在电位滴定仪上用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液以 2 mL/min 的速度滴定空白。与等当点相对应的有两个拐点。一个是游离的氢氧化钾的拐点(在 17.1 中计为  $V_B$ ),另一个是市售的氢氧化钾中含有的少量碳酸钾和滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钾的拐点(见图 3)。

15.1.5 在空白滴定初期可以先加入一定量的滴定剂以加快滴定过程。

### 15.2 样品准备

试样在测定之前必须呈均相状态。适当选择试样量,使试样消耗滴定剂的量占空白滴定所消耗滴定剂量的 40%~80%,但是试样量不要超过 20 g(见 8.2.2)。

### 15.3 样品测定

15.3.1 将试样从小烧杯称入锥形瓶中,并称准至 0.01 g。加入 25 mL $\pm$ 1 mL 丁酮或其他可选溶剂,然后用滴定管或移液管(见 8.1.1 中注 3)精确量取 25 mL $\pm$ 0.03 mL 氢氧化钾乙醇标准溶液并注入其中。

15.3.2 对于那些难以溶解的试样如润滑油或添加剂,在加入丁酮之前,先加入 15 mL~25 mL 的溶剂

油或二甲苯。

15.3.3 连接冷凝管和锥形瓶并加热,当回流开始后继续加热 30 min(见 8.1.1 中注 4、注 5)。然后立即把 50 mL 的石油醚小心地沿着冷凝管内壁倒入锥形瓶中(警告——不要把石油醚倒在水浴上)。如果用球状冷凝管,在加入石油醚之前,稍稍松开冷凝管与锥形瓶的接口。

15.3.4 趁热用 0.5 mol/L 盐酸标准溶液滴定上述溶液(不用再加热)。滴定程序同空白滴定的步骤(见 15.1 条)。图 3 给出了一个完整的试样滴定曲线。试样滴定和空白滴定的差别在于空白滴定不预加滴定剂,此外,滴定条件也不是太苛刻。

15.3.4.1 电位读数是相对稳定的。在不加滴定剂前,电位大约为  $-520$  mV。第一个拐点较为尖锐,出现在  $-300$  mV 附近,第二个拐点很尖锐,出现在  $50$  mV 附近。

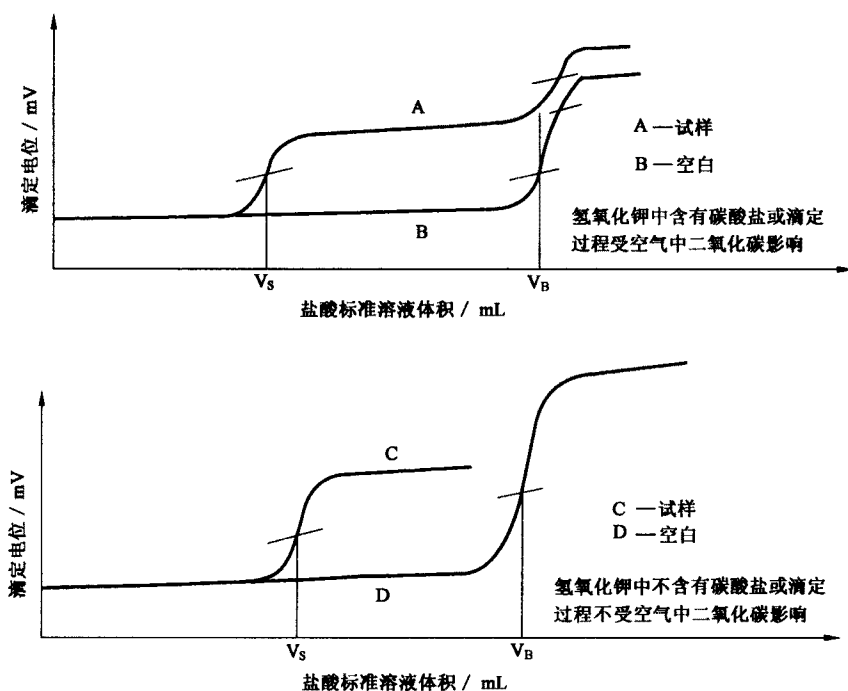


图 3 电位滴定曲线

## 16 质量控制检查

16.1 通过测量质量控制样品的方法,来保证测定方法的准确性,应尽可能地选择具有代表性的样品进行测试。

16.2 用户在使用本标准之前应通过实测以确定质量控制样品皂化值的平均值及上下限。

16.3 利用质量控制图表和其他统计对比方法对质量控制数据进行记录和分析,得到整个测试过程的质量控制资料。任何失常的质量控制数据都应受到调查并找到根本原因,这些调查结果促使标准的引用者校正整个测试过程。

16.4 质量控制评价的频率取决于测试的严格程度、测试过程的稳定性以及客户的实际需要。一般来讲,质量控制样品必须在每个测定工作日内得到分析,如果有大量的样品需要做常规性分析,就必须提高质量控制评价的频率。但是当测试结果的控制范围之内时,质量控制试验可以相应减少。根据本方法的精密度数据定期检查质量控制试验的精密度,以保证测试数据的质量。

16.5 建议尽可能地选择能代表日常测试的那些样品作为质量控制试验的样品。在计划测试期内,必

须提供足够的质量控制样品,并且这些样品在预定保存条件下必须均匀而稳定。

17 计算

17.1 试样的皂化值 A(mgKOH/g)按式(2)计算:

$$A = 56.1c(V_B - V_S)/m \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- 56.1——氢氧化钾的摩尔质量,g/mol;
- c——盐酸标准溶液的浓度,mol/L;
- V<sub>B</sub>——滴定空白所消耗的盐酸标准溶液的体积,mL;
- V<sub>S</sub>——滴定试样所消耗的盐酸标准溶液的体积,mL;
- m——试样量,g。

17.2 第一个拐点是氢氧化物的等当点,因此,被确认是滴定终点。如果加入的氢氧化钾中含有碳酸盐污染物或滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸盐,就会出现第二个拐点(见图3)。如果发现这种情况,就以第一个拐点作为空白滴定终点的 V<sub>B</sub> 和试样滴定终点的 V<sub>S</sub>。

18 报告

- 18.1 对于皂化值低于 50 mgKOH/g 的试样,报告结果精确到 0.5 mgKOH/g。
- 18.2 对于皂化值大于或等于 50 mgKOH/g 的试样,报告结果精确到整数。
- 18.3 对于电气绝缘油,报告结果精确到 0.1 mgKOH/g。
- 18.4 报告皂化值结果时,要注明引用方法:如 GB/T 8021 的方法 B。

19 精密度和偏差

19.1 精密度

按下述规定判断结果的可靠性(95%置信水平)。

- 19.1.1 重复性——同一操作者用同样的仪器、在相同的试验条件下对同一试样重复测定,所得两个结果之差不超过 2.76 mgKOH/g。
- 19.1.2 再现性——不同操作者在不同的试验室对同一试样进行测定,其中所得两个独立结果之差不超过 10.4 mgKOH/g。

19.2 偏差

由于本方法是一个试验方法,并且没有可以参照的材料进行对比,因此,没有建立本方法的偏差数据。

## 附录 A

## (资料性附录)

## 关于 GB/T 8021 的分析提示

下述为用本标准进行测试时的帮助信息,但决不能代替本标准。

- A.1 不要用有划痕或蚀痕的锥形瓶,因为氢氧化钾更易与它们进行反应。锥形瓶应该用冷铬酸洗液或其他非铬强氧化性的洗液进行清洗。
- A.2 用氢氧化钾乙醇标准溶液标定盐酸水溶液,以便能测出 0.000 5 mol/L 的浓度变化。
- A.3 用邻苯二甲酸氢钾溶液标定氢氧化钾乙醇溶液。
- A.4 超过使用期限后,氢氧化钾乙醇溶液会变色,在这种情况下,应废弃不用。
- A.5 更好的方法是用市售的氢氧化钾安瓿配制氢氧化钾乙醇溶液,这种溶液的空白值较恒定。由于它不含碳酸盐,所以不会因此而产生复杂拐点。
- A.6 当预测样品的皂化值小于 1 mgKOH/g 时,用 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液和盐酸溶液代替 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液和盐酸溶液,这样测定就会更加准确。
- A.7 测得的空白值适用于在同一时间内待测的所有样品。
- A.8 用方法中的建议称量样品,但是不要超过 20 g 的上限。
- A.9 一些样品皂化的时间可能比 30 min 长一点。对未知样品,应该确定最佳的皂化时间。
- A.10 对于带色或深色样品,最好用电位滴定法而不用颜色指示剂法,因为电位滴定法指示终点时很灵敏。
- A.11 在滴定过程中,由于两相很难混溶并且易生成氯化钾沉淀,这样,搅拌条件就很关键,所以强烈搅拌是十分必要的。磁力搅拌棒用聚四氟乙烯包裹。
- A.12 当试验操作者靠近滴定时若指针发生来回不稳定的摆动,此时,仪器需要加屏蔽。
- A.13 彻底清洗电极,除去参比电极的环形套管接触面异物,定期的校验电极对于获得重复性好的电位值很重要。
- A.14 在空白滴定和相邻两次滴定之间,电极或滴定管尖端上会沉积一层薄薄的氯化钾晶体膜,用水冲洗掉,并用水浸泡。
- A.15 用滤纸吸干电极上的水,但不要擦拭。
- A.16 在每一批滴定结束之后,用水洗去电极表面的氯化钾晶体和样品残留物,然后把电极浸泡在 50 mL 溶剂油,38 mL 异丙醇和 38 mL 水配成的溶液里约 1 min。然后用水进一步清洗电极,并用滤纸吸干。
- A.17 在滴定过程中,电极必须牢牢地固定在支架上。电极颤动时产生的电子噪音会影响结果的重复性。
- A.18 如果在氢氧化钾溶液中含有少量的碳酸钾、滴定过程中溶液吸收空气中的二氧化碳生成碳酸钾,则会在电位滴定曲线上产生两个拐点,第一个拐点指示的是氢氧化钾,第二个拐点指示的是碳酸钾。
- A.19 皂化值不能由总酸值进行换算。有时计算值高于实际皂化值,这是由于某些石油产品水解产生了游离酸。

**附录 B**  
**(资料性附录)**

**本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照**

表 B.1 给出了本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照一览表

**表 B.1 本标准章条编号与 ASTM D94—2000 章条编号对照**

本标准章条编号	ASTM D94—2000 章条编号
—	1.3
6.3~6.5	—
8.1	8
8.2	9
8.3	10
9	11
10	12
11	13
12	14
13	15
14	16
15.1	17
15.2	18
15.3	19
16	20
17	21
18	22
19	23
—	24

注：表中的章条以外的本标准其他章条编号和 ASTM D94—2000 章条编号均相同且内容相对应。